

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

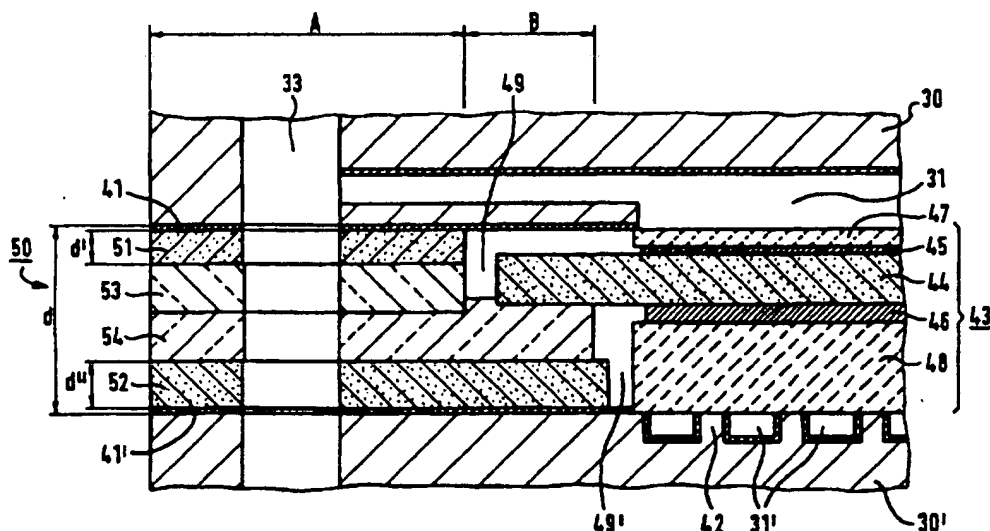
| | | | |
|---|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01M 8/02, 8/24 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/17394 |
| | | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juni 1996 (06.06.96) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/01695 | | (81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, FI, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 30. November 1995 (30.11.95) | | | |
| (30) Prioritätsdaten: P 44 42 624.0 1. December 1994 (01.12.94) DE | | Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen. | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). | | | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JANSING, Thomas [DE/DE]; Kilianstrasse 46, D-90425 Nürnberg (DE). MARTENS, Thomas [DE/DE]; Meisenstrasse 12, D-96194 Walsdorf (DE). | | | |

(54) Title: FUEL CELL WITH BIPOLAR FLANGES COATED WITH CERAMIC MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(54) Bezeichnung: BRENNSTOFFZELLE MIT KERAMISCH BESCHICHTETEN BIPOLARPLATTEN UND DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract

In a high-temperature fuel cell with a solid electrolyte, the solid electrolyte (44) is mounted between metal flanges (30, 30') whose surface is at least partially coated with stabilised zirconium oxide (51, 52) or a similar gas-tight ceramic material with a crystalline structure that solidly adheres to the flanges. This coating narrows the gap between the flanges at the edge of the fuel cell and enables this narrow gap to be filled with a solder glass green foil (53) or similar soldering material that laterally seals the fuel cell in a gas-tight manner when the fuel cell is assembled. The flanges are also insulated from each other. The gas flow channels (31, 31') provided in the flanges for aggressive reaction gasses may also be coated with a thin layer (41, 41') of the same material that protects them against the reaction gasses.



BEST AVAILABLE COPY

(57) Zusammenfassung

Bei einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit Festelektrolyt ist der Festelektrolyt (44) zwischen Metallplatten (30, 30') gelagert, deren Oberfläche erfindungsgemäß zumindest teilweise mit stabilisiertem Zirkonoxid (51, 52) oder einer ähnlichen fest haftenden, gasdichten Keramik mit Kristallstruktur beschichtet ist. Diese Beschichtung verringert den Spalt zwischen den Platten am Rand der Brennstoffzelle und gestattet es, diesen verringerten Spalt mit einer Glaslotgrünfolie (53) oder einem ähnlichen Lotmaterial auszufüllen, das beim Fügen der Brennstoffzelle bildet. Auch die Platten sind gegeneinander isoliert. Die in den Platten enthaltenen Gaskanäle (31, 31') für die aggressiven Reaktionsgase können durch eine dünne Beschichtung (41, 41') aus diesem Material auch gegen den Angriff der Reaktionsgase geschützt sein.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

Beschreibung

Brennstoffzelle mit keramisch beschichteten Bipolarplatten und deren Herstellung

5

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle mit den im Oberbegriff des Anspruchs 1 genannten Merkmalen (DE-A-42 37 602), insbesondere eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einem Festkörperelektrolyt aus ionenleitendem Oxid (sogenannte
10 "Solid Oxide Fuel Cell", SOFC). Auch betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Beschichtung der in einer derartigen Zelle verwendeten, metallisch leitenden Platten sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Zelle.

15 Viele bekannte Brennstoffzellen haben einen röhrenförmigen Aufbau. Bei einem planaren Schichtaufbau der Brennstoffzelle kann demgegenüber eine wesentlich höhere Energiedichte erwartet werden (nach den gegenwärtigen Erfahrungen etwa 1 MW/m^3). Die Energieerzeugung beruht dabei auf der kontrollierten chemischen Umsetzung von Sauerstoffionen und Wasserstoff zu Wasser, d.h. auf der sogenannten "Kalten Knallgasreaktion", die
20 jeweils in einer aktiven Kammer abläuft, die durch eine aktive Schichtstruktur in zwei übereinander liegende Teilkammern aufgeteilt ist. Die eine der Teilkammern wird von einem wasserstoffhaltigen Gas (z.B. Wasserstoff), einem aus herkömmlichen Kohlenwasserstoff-Brennstoffen hergestellten Gasgemisch ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$) oder einem durch Reformieren von Erdgas hergestellten Gemisch ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4$) durchströmt, während die
25 andere Teilkammer von einem sauerstoffhaltigen Gas, z.B. Sauerstoff oder Luft, durchströmt wird.
30

Eine derartige Hochtemperatur-Brennstoffzelle, wie sie durch die Erfindung weiterentwickelt wird, ist in der DE-A-42 37 602 beschrieben. Wichtigster Bestandteil der aktiven Schichtstruktur ist eine Schicht aus einem Elektrolyten.
35 Die jeweils der darüberliegenden und darunter liegenden Teilkammer zugewandte Oberfläche des Elektrolyten ist als Elek-

trode ausgebildet, deren Elektrodenpotentiale über Kontaktstege von elektrisch leitenden Platten abgegriffen werden, die den Elektrolyt-Oberflächen gegenüberliegen. Durch Reihenschaltung mehrerer derartiger nach oben und unten von elektrisch leitenden Platten begrenzten aktiven Kammern können die an den einzelnen Elektrolytschichten auftretenden Potentialdifferenzen zu erheblichen Spannungen addiert werden.

Figur 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer derartigen, durch eine metallisch leitende Bodenplatte 1 und Deckplatte 2 abgedeckten Sandwich-Struktur, die im wesentlichen dem Stand der Technik entspricht und folgende Merkmale aufweist:

- jeweils ein Paar übereinander angeordneter, metallisch leitender Platten 3, 4 bildet zwischen sich eine von einem äußeren Fügebereich A umgebene aktive Kammer K, wobei die aktive Kammer von einer ionenleitenden aktiven Schichtstruktur (z.B. einer Platte 14 aus dem erwähnten Festkörper-Elektrolyten und jeweils einer Elektroden-schicht 12, 13 auf jeder Seite der Elektrolytplatte) in zwei übereinander liegende, gegeneinander abgeschlossene Teilkammern 11, 11' unterteilt ist;
- diese aktive Kammer K ist seitlich von isolierenden Stegen 5 gasdicht abgeschlossen, wobei die isolierenden Stege 5 im äußeren Fügebereich A angeordnet sind und die Platten 3, 4 in einem Abstand d voneinander halten; und
- die Oberfläche 6, 7 dieser Platten 3, 4 ist jeweils im Bereich der aktiven Kammer K profiliert und bildet Kontaktstege 8, 9, auf denen jeweils die aktive Schichtstruktur mit einer der Elektrodenflächen 12, 13 anliegt.

Bei einem undurchlässigen Festkörper kann die gesamte elektrische Leitfähigkeit λ_{total} aufgeteilt werden in eine "metallische" Leitfähigkeit λ_{el} , die von den Elektronen abhängt, die sich im Leitfähigkeitsband des Festkörpers befinden und die eine hohe, mit steigender Temperatur sinkende Beweglichkeit besitzen, und eine Ionenleitfähigkeit λ_{ion} , die

auf der eingeschränkten Beweglichkeit von Ionen im Festkörper (im Fall eines oxidischen Festkörper-Elektrolyten: O^{2-}) beruht und mit steigender Temperatur zunimmt:

5
$$\lambda_{\text{total}} = \lambda_{\text{el}} + \lambda_{\text{ion}}$$

Die partiellen Leitfähigkeiten λ_{el} und λ_{ion} werden beschrieben durch die Konzentration der entsprechenden Ladungsträger und durch "Überföhrungszahlen" t_{el} und t_{ion} , die von der GröÖe der
10 Ladungen und deren Beweglichkeit innerhalb der Kristallstruktur des Festkörpers abhängen.

Für die Brennstoffzelle ist wichtig, daß der den getrennten Teilkammern zugeführte Sauerstoff und der Wasserstoff durch
15 Elektronenaustausch mit den entsprechend geladenen Elektroden der Kammern ionisiert wird. Bei der Bildung von H^+ werden an die Elektrode der entsprechenden Teilkammer jeweils Elektronen abgegeben, die über die entsprechende Platte abgeleitet und dann auf der anderen Plattenseite entweder zur Bildung
20 von O^{2-} abgegeben oder als Strom in einem an die Zelle angeschlossenen Lastkreis abgegriffen werden. Dabei gestattet die Elektrolytschicht durch Ionenwanderung, daß die Ionen zueinander kommen und H_2O bilden.

25 Daher ist es in konstruktiver Hinsicht erforderlich, daß die zwischen einzelnen aktiven Kammern angeordneten Platten diese Kammern gegenüber einer Diffusion der Reaktionsgase und der Ionen abdichten. In physikalischer Hinsicht müssen zumindest die zwischen der Bodenplatte 1 und der Deckplatte 2 liegenden
30 Platten 3, 4, die jeweils zwei benachbarte Kammern trennen, eine hohe Elektronenleitfähigkeit besitzen, um in der Teilkammer der einen Kammer die Bildung von H^+ und gleichzeitig in der Teilkammer der anderen Kammer die Bildung von O^{2-} zu ermöglichen. Sie werden daher "bipolare Platten" (BIP) genannt.
35 Für das Material der Elektrolytschicht gilt gerade das Gegenteil: Sie muß eine niedrige Elektronenleitfähigkeit besitzen, damit das Ionisierungspotential an den Elektroden er-

halten bleibt, aber die erforderliche Wanderung der Ionen zu-
lassen. Betrachtet man also das Verhältnis der Überföhrungs-
zahlen für Elektronen und Ionen, das bei der Betriebstempla-
tur der Brennstoffzelle (600 bis 1000 °C) die Beweglichkeit
5 der Elektronen und Ionen kennzeichnet, so muß dieses Verhält-
nis im Fall der BIP stark zugunsten der Elektronen, im Fall
der Elektrolytschicht stark zugunsten der Ionen (insbesondere
Sauerstoffionen) eingestellt sein.

10 Als Elektrolyt 14 dient üblicherweise Zirkonoxid (ZrO_2), des-
sen thermischer Längenausdehnungskoeffizient mit der Längen-
ausdehnung der BIP 3, 4 verträglich sein muß, um die Stabili-
tät und Dichtheit der gesamten Anordnung sicherzustellen. Da-
bei ist vorgesehen, die aktive Schichtstruktur K in mehrere
15 nebeneinander angeordnete Einheiten aufzuteilen. Der Rand der
Schichtstruktur K bzw. deren Einheiten ist dabei jeweils in
einem inneren Fögebereich B so gehalten, daß die Teilkammer
12 aus mehreren Räumen besteht, die nebeneinander liegen und
jeweils gegen die Teilkammer 11 gasdicht abgeschlossen sind.

20

Die Platten selbst können aus einer elektrisch leitfähigen
Keramik, die den Anforderungen dieses Einsatzgebietes beson-
ders angepaßt ist, aus hochformfestem Stahl oder einer Legie-
rung bestehen, in der z.B. ein Oxid dispergiert ist. Ein be-
25 sonders geeignetes Beispiel einer derartigen Oxid-Dispersion-
Legierung (ODS-Legierung) ist eine Chrombasislegierung mit
5 % Eisen und 1 % Yttriumoxid (Y_2O_3), wobei die Chromeisen-
Legierung im wesentlichen der Längenausdehnung des Elektro-
lyten angepaßt ist, während das darin dispergierte Oxid in
30 erster Linie der Verbesserung der Korrosionseigenschaften
dieser Legierung dient.

In Figur 1 ist auch ein Zuföhrstutzen 15 für das eine Gas er-
kennbar, das in die zur Zeichenebene senkrechten Gaskanäle 10
35 eingeleitet und über einen (nicht erkennbaren) Abföhrstutzen
abgeföhrt wird. Entsprechend ist auch durch die Pfeile 16,
16', 16'' angedeutet, daß das andere Gas über den Gasanschluß

17 in die Kanäle zwischen den Kontaktstegen 8 und somit durch die anderen Teilkammern der aktiven Kammern geleitet wird, um durch einen (in Figur 1 nicht dargestellten) Abführstutzen an der anderen Seite der Brennstoffzelle abgeführt zu werden.

5 Das bei der kalten Knallgasreaktion entstehende Wasser wird zusammen mit der restlichen, nicht in elektrische Energie umgesetzten Reaktionsenthalpie durch diese Gasströme aus der Brennstoffzelle abgeführt.

10 Sind die bipolaren Platten 3, 4 durch die Stege 5 gegeneinander unzureichend isoliert, so treten interne Stromverluste auf, die den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle stark beeinträchtigen können. Damit derartige interne Stromverluste 1 o/oo nicht übersteigen, ist für eine ausreichende Isolation 15 in den Stegen 5 des äußeren Fügebereichs A zu sorgen.

Außerdem darf die Brennstoffzelle praktisch kein Leck aufweisen, durch das einer der Reaktionspartner entweichen könnte. Es ist üblich, die Brennstoffzelle im Fügebereich durch ein 20 hochtemperaturfestes Glaslot abzudichten, jedoch bereitet bei einer üblichen Schichtdicke von etwa 700 µm die Dichtheit eines derart breiten Lötspaltes erhebliche Schwierigkeiten.

Insbesondere bereitet es technische Schwierigkeiten, derart 25 breite Lötstellen mit Lotmaterial zu füllen, ohne daß interne Spannungen oder gar Mikrorisse auftreten, die zum Versagen der Lötstelle führen können, wobei erschwerend wirkt, daß zum Dichten der Lötstelle ein Sintervorgang erforderlich ist, der meist mit einer Verringerung des Volumens verbunden ist.

30 Außerdem ist es schwierig, Glaslot, das einen breiten Spalt ausfüllt, so zu sintern, daß das Lotmaterial nicht zu fließen beginnt und in Bereiche der aktiven Kammer gerät, in denen es störend wirkt.

35 Bei einem Glaslot handelt es sich in der Regel um ein (meist weißes) Oxidpulver, das mit einem (z.B. organischen) Binder

versetzt ist, um ein gezieltes Einbringen des Lotmaterials zu ermöglichen. Das Löten selbst geschieht dann durch Erhitzen, wobei der organische Binder entweicht und das verbleibende Oxid aufschmilzt bzw. sintert und somit ein gasundurchlässiges, amorphes Füllmaterial bildet.

Dieses gesinterte, amorphe Füllmaterial besitzt eine Elektronenleitfähigkeit, die zwar mit höherer Temperatur abnimmt, jedoch vor allem dann nicht mehr vernachlässigt werden kann, wenn z.B. während des Aufschmelz- und Sintervorgangs Chromoxid aus der bipolaren Platte in das Glaslot diffundiert. Außerdem kann es während des Sinterns zu einer Reduktion des eindiffundierten Chromoxids und zur Bildung von Chromborid oder anderen, die Isolation herabsetzenden Komponenten kommen.

Beim Abbrennen bzw. Entweichen des Binders entstehende Dämpfe können außerdem gesundheitsschädlich und schwer zu entsorgen sein; deshalb sollte darauf geachtet werden, daß die Menge des nötigen Glaslotes beschränkt bleibt.

Der entweichende Binder kann außerdem andere Oberflächen in der aktiven Kammer, insbesondere die empfindlichen Elektrodenoberflächen der aktiven Schichtstruktur, schädigen.

Es ist daher bereits vorgeschlagen worden, die Spaltbreite d nicht vollkommen mit derartigem Glaslot zu füllen, sondern in den Lötspalt einen entsprechenden Rahmen aus einer elektrisch isolierenden Keramik (z.B. "Spinell", $MgAl_2O_4$) einzulöten. Entsprechend ist also der Fügebereich nach dem Stand der Technik durch eine Schichtfolge BIP/Glaslot/Spinell/Glaslot/BIP gekennzeichnet.

Ein derartiger oxidischer Rahmen, dessen Höhe nur wenige 100 μm betragen darf, erfordert jedoch einen hohen Herstellungsaufwand und eine sorgfältige Behandlung. Er kann daher

nur im Labor, aber nicht unter den Bedingungen einer ökonomischen Fertigung eingesetzt werden.

Bei den hohen Betriebstemperaturen sind außerdem die Oberflächen der BIP, die die Gaskanäle an der Kathodenseite der Elektrolytschicht bilden, besonders empfindlich. Dort kann es nämlich zu einer Sauerstoffkorrosion in der Legierung der BIP kommen, insbesondere zur Bildung von Chromoxid. Dieses Chromoxid kann seinerseits durch Festkörperdiffusion zu anderen Komponenten der SOFC gelangen und diese schädigen. In ähnlicher Weise kann es auf der Anodenseite in den Gaskanälen zu einer Wasserstoffkorrosion bzw. Kohlenstoffkorrosion an der Oberfläche des BIP kommen, die nach längeren Standzeiten zur Versprödung und Zerstörung der entsprechenden Kontaktstege führen kann.

Die Erfindung gestattet, die Brennstoffzelle im Fügebereich auf einfache, im technischen Maßstab ökonomisch durchführbarer Weise gasdicht und elektrisch isolierend abzudichten. Insbesondere kann dabei die erforderliche mechanische Stabilität der Brennstoffzelle auf einfache Weise erreicht werden. Die Erfindung gestattet aber auch, die den aggressiven Betriebsgasen ausgesetzte Oberfläche der Brennstoffzelle gegen den chemischen Angriff dieser Gase zu schützen.

25

Die Erfindung geht davon aus, daß die Oberfläche einer bipolaren Platte zumindest in den Bereichen, in denen Diffusionsvorgänge besonders störend sind, durch eine elektrisch isolierende Beschichtung geschützt werden soll. Für diese Schutzschicht ist also außer einer geringen Durchlässigkeit für die Reaktionsgase und andere neutrale Fremdstoffe eine geringe Beweglichkeit der Elektronen zu fordern, während eine besonders geringe Beweglichkeit von Ionen nicht erforderlich ist, da deren Transport ein elektrisches Feld voraussetzen würde. Die gleichen Eigenschaften (geringe Überführungszahlen für Elektronen, hohe Überführungszahlen für Ionen, insbesondere Sauerstoffionen) sind bereits bei der Auswahl des Elek-

30
35

trolyten der aktiven Schichtstruktur gefordert, so daß ein kristallines Oxid, wie es für den Elektrolyten geeignet ist, auch für die Beschichtung verwendet werden kann.

- 5 Dies ist vor allem in den Fügebereichen der Brennstoffzelle vorgesehen. Genauso kann eine derartige Schutzschicht aber auch als Diffussionssperrschicht an den Oberflächen der Gas-
kanäle verhindern, daß aggressive Betriebsgase in das Mate-
rial der BIP eindiffundieren.

10

Eine derartige, fest haftende und undurchlässige Beschichtung aus elektrisch isolierender kristalliner Keramik kann z.B. im wesentlichen aus Zirkonoxid (ZrO_2) bestehen, das insbesondere durch eine Stabilisierungskomponente, z.B. CaO , Y_2O_3 , MgO ,

- 15 CeO_2 etc. stabilisiert ist. Auch Al_2O_3 oder das erwähnte Spinnell oder Kombinationen dieser Komponenten können als Beschichtungsmaterial verwendet werden. Außerdem kann auch die Beschichtung selbst schichtweise aufgebaut sein, z.B. mit einer dünnen Haft-Schicht und einer dickeren Deckschicht. Es
20 kann nämlich möglich sein, daß ein gut haftendes Material nur in dünnen Schichten preisgünstig aufzubringen ist, ein billig aufbringbares Material jedoch auf der BIP-Oberfläche eine geringere Haftung besitzt.

- 25 Ein geeigneter Haftgrund ist z.B. NiCrAlY.

- Auch genügt es, wenn nur die Oberfläche einer der beiden Platten beschichtet ist, die gegenüberliegende Oberfläche der anderen Platte aber ein weniger isolierendes Material trägt,
30 das nur zum gasdichten Ausfüllen des verbleibenden Spaltes im Fügebereich verwendet wird.

- Das Beschichtungsmaterial kann z.B. als Dispersion oder Kolloid in einem Gel aufgebracht werden, das anschließend an
35 Luft getrocknet und an der Oberfläche eingebrannt wird. Auch ein Siebdruckverfahren oder ein Naßpulverspritzen ("Wet Powder Spraying", WPS) ist möglich, wobei das aufge-

brachte Material anschließend an Luft eingebrannt und gesintert wird.

5 Ebenso ist es vor allem bei sehr dünnen Schichten möglich, durch chemische Bedampfung im Hochvakuum (Chemical Vapour Deposition, CVD) eine entsprechende Beschichtung herzustellen. Auch ein atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) oder Flamm-
10 spritzen mit hohem Strahldruck (z.B. 6 Bar) und entsprechend hoher Strahlgeschwindigkeit gestatten das Aufbringen der erwähnten Schutzschichten.

Während im Bereich der Gaskanäle die Dicke der Beschichtung vorteilhaft zwischen etwa 30 und 50 µm beträgt, sind im äußeren Fügebereich Beschichtungsdicken zwischen etwa 30 und
15 200 µm vorteilhaft. Während ein Glaslot Körner aus einem amorphen Oxid enthält und beim Löten zu einer amorphen, undurchlässigen Masse mangelnder Isolationsfähigkeit sintert, weist die Beschichtung eine dichte kristalline Keramik auf, in der praktisch keine elektrische Leitung stattfindet.

20 Gemäß Anspruch 1 und einem Aspekt der Erfindung sind die isolierenden Stege des Brennelementes gebildet durch eine fest haftende undurchlässige Beschichtung auf den Oberflächen der beiden Platten im Fügebereich der Brennstoffzelle, wobei die
25 Beschichtung gegenüber Elektronenleitung isolierend wirkt und der verbleibende Spalt zwischen den beschichteten Oberflächen mit einem undurchlässigen Füllmaterial, insbesondere dem erwähnten Glaslot, gefüllt ist. Die Beschichtung besteht dabei vorteilhaft aus einer kristallinen Keramik, deren Überfüh-
30 rungszahl für Elektronen wesentlich kleiner (z.B. Faktor 0,01 und geringer) ist als für Ionen (insbesondere Sauerstoffionen). Als Füllmaterial ist ein amorphes Oxid (z.B. Glas) besonders geeignet.

35 Die Stege bestehen demnach z.B. aus der Schichtenfolge BIP/kristalline Keramik/amorphes Oxid/kristalline Keramik/BIP. Dabei kann es bereits ausreichen, nur die Oberfläche einer

der beiden bipolaren Platten mit der Beschichtung zu versehen, was dem Schichtaufbau BIP/kristalline Keramik/amorphes Oxid/BIP entspricht.

- 5 Das Füllmaterial ist z.B. ein ursprünglich einen Binder enthaltendes Pulver, insbesondere Oxidpulver (z.B. ein Glaslot), das durch Sintern verfestigt und praktisch vom Binder befreit ist. So wird bevorzugt eine gesinterte oder geschmolzene Folie verwendet. Solche Folien sind als Glaslotgrünfolie im
10 Handel erhältlich und für einen kostengünstigen Aufbau der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle besonders geeignet.

- Nach einem anderen Aspekt ist die eingangs genannte Brennstoffzelle entsprechend den Merkmalen des Anspruchs 9 dadurch
15 gekennzeichnet, daß zumindest in den Gaskanälen auf die Oberflächen der Platte eine fest haftende Beschichtung aus einer undurchlässigen und gegenüber dem reaktionsfähigen Gas korrosionsbeständigen kristallinen Keramik aufgebracht ist, deren Überführungszahl für Elektronen wesentlich kleiner ist als
20 für Sauerstoffionen.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle können gemäß Anspruch 19 zunächst die profilierten Platten, die als bipolare Platten benötigt werden, bereitgestellt und an den
25 für die Beschichtung vorgesehenen Teilen ihrer Oberfläche beschichtet werden. Ebenfalls wird für jede aktive Kammer die benötigte aktive Schichtstruktur bereitgestellt. Außerdem wird von einer Folie ausgegangen, die aus einem durch einen Binder zusammengehaltenen Pulver aus amorphem Oxid besteht,
30 und deren Folien-Dicke größer ist als der für die fertige Brennstoffzelle vorgesehene Abstand zwischen den zumindest teilweise beschichteten Oberflächen der Platten. Solche Folien können in langen Bahnen gefertigt werden, die anschließend in einzelne Folien ("Folienausschnitte") entsprechend
35 den Fügebereichen der Brennstoffzelle zerschnitten werden, d.h. ihr Querschnitt entspricht etwa dem Querschnitt der Brennstoffzelle und sie enthalten ausgeschnittene Fenster, in

die die aktiven Schichtstrukturen passen. Sodann wird aus den beschichteten Platten, den aktiven Schichtstrukturen und den Folienausschnitten eine Sandwich-Struktur gebildet, bei der die Folienausschnitte jeweils zwischen zwei Platten und die aktiven Schichtstrukturen in den Freiräumen der Folienaus-

5 schnitte zu liegen kommen. Anschließend wird die Sandwich-Struktur gesintert, bis deren Höhe die vorgesehene Höhe der Brennstoffzelle erreicht.

10 Diese und weitere Merkmale der Erfindung werden anhand von einem bevorzugten Ausführungsbeispiel und drei weiteren Figuren näher erläutert.

Es zeigen:

15

FIG 1 eine bereits beschriebene Brennstoffzelle, die praktisch Stand der Technik ist,

20

FIG 2 die Oberfläche einer bipolaren Platte und deren Beschichtung,

25

FIG 3 einen Querschnitt durch einen Teil der aktiven Kammer am Rand der Brennstoffzelle nach dem bevorzugten Ausführungsbeispiel und

FIG 4 die Sandwich-Struktur der in Figur 3 gezeigten Teile vor dem abschließenden Sintern.

Eingangs wurde bereits der äußere Fügebereich A erläutert,

30 der den seitlichen Rand des Brennelements darstellt und in dem die bipolaren Platten auf einem gegenseitigen Abstand d gehalten sind. Figur 2 zeigt die Aufsicht auf eine solche bipolare Platte 30, die sich über den Querschnitt des Brennelements erstreckt und in diesem Fall aus mehreren Teilen zusammen-

35 mengelötet ist: Im äußeren Fügebereich enthält die Platte 30 einen verdickten Rand 32, in den eine Metallfolie oder ein

Metallplättchen eingefügt ist, wobei Figur 2 vier nebeneinander liegende Plättchen 32' zeigt.

Mindestens eine Oberfläche des verdickten Randes ist erfindungsgemäß mit (bereits eingangs erwähnter) kristalliner, gegenüber Elektronenleitung praktisch isolierender Keramik mit einer Dicke von etwa 150 µm beschichtet. Die Keramik trägt ein undurchlässiges Füllmaterial. In den Fenstern der Plättchen 32' sind Längsnuten 31 erkennbar, die unterhalb der Plättchen 32' mit Zuführungskanälen 33 und Abführungskanälen 34 verbunden sind und Gaskanäle auf der einen Seite der Platte 30 bilden, während auf der (in Figur 2 nicht sichtbaren) anderen Seite der Platte 30 entsprechende Quernuten Gaskanäle bilden, die mit Zuführungskanälen und Abführungskanälen 36, 37 verbunden sind. Dabei ist auch eine der Gasanschlüsse 38 für diese Kanäle 36, 37 und die Quernuten erkennbar, während die entsprechenden oben und unten am Brennelement angeordneten Anschlüsse der Kanäle 33, 34 nicht sichtbar ist.

Die zwischen den Längsnuten oder Gaskanälen 31 verlaufenden Stege 39 sind auf ihrer Oberseite nicht beschichtet. Sie bilden vielmehr als Kontaktstege den elektrisch leitenden Kontakt für die eine Elektrode der aktiven Schichtstruktur. Jedoch tragen die Oberflächen der Längsnuten oder Gaskanäle 31 ebenfalls eine Beschichtung aus der kristallinen Keramik, deren Dicke etwa 30 µm beträgt. Das Material der Platte 30 ist im wesentlichen eine Chrombasislegierung mit 5 % Eisengehalt.

In Figur 3 ist ein Querschnitt durch den Rand der fertigen Brennstoffzelle gezeigt. Hier ist die bipolare Platte 30 sowie die entsprechende, darunterliegende bipolare Platte 30' erkennbar. Über die Gaszuführungskanäle 33 wird den Längsnuten oder Gaskanälen 31 ein sauerstoffhaltiges Reaktionsgas zugeführt, während durch die entsprechenden Quernuten 31' ein wasserstoff-/kohlenstoffhaltiges Reaktionsgas strömt.

Die Oberflächen der beiden bipolaren Platten 30, 30' sind mit der Beschichtung 41, 41' aus kristalliner Keramik versehen, wobei nur die zwischen den Gaskanälen stehenden Stege 42 an ihrer Außenseite nicht beschichtet sind. An diesen Außenseiten liegt die aktive Struktur 43 an, deren wesentlicher Teil (Schicht 44) aus einem keramischen, Festkörperionen leitenden Oxid, z.B. Zirkonoxid (ZrO_2 , stabilisiert durch einen Zusatz an Y_2O_3) gebildet ist. Wie im Stand der Technik üblich, ist auf beiden Seiten dieser Elektrolyt-Schicht 44 eine Elektrodenschicht angeordnet (Kathode 45, Anode 46), wobei zum Ausgleich von Höhenunterschieden sowie Unebenheiten der Oberfläche auf diese Elektroden noch jeweils eine Funktionsschicht 47, 48 vorgesehen ist. Die Funktionsschicht 48 kann z.B. eine netzartige Metallkeramik (sogenanntes "Cermet") sein, die in diesem Fall auf Nickel-Basis aufgebaut ist.

Entscheidende Eigenschaft dieser Funktionsschicht ist, daß sie eine sehr gute Leitfähigkeit für Elektronen besitzt, während die Leitfähigkeit für Ionen eine untergeordnete Rolle spielt. Im Gegensatz zu dem Material des Elektrolyten und der Beschichtung 41, 41' sind also die Überführungszahlen für Elektronen groß, für Ionen möglicherweise klein.

In der eingangs erwähnten DE-A-42 37 602, deren Inhalt bis auf die Beschichtung der BIP dem Offenbarungsgehalt dieser Erfindung zuzurechnen ist, ist vorgeschlagen, die Funktionsschicht auch auf die Oberfläche der BIP, also auch auf die Oberflächen der Gaskanäle aufzusprühen.

Die bipolaren Platten 30, 30' sind durch einen Steg 50, der rings um den Rand der Brennstoffzelle läuft, in einem Abstand d (ungefähr 700 μm) gehalten. Dieser Steg dichtet die Seiten der Brennstoffzelle gasdicht ab und isoliert die BIP 30 und 30'. Zu diesem Zweck ist die Oberfläche der BIP 30 erfindungsgemäß mit einer Schutzschicht aus stabilisiertem ZrO_2 beschichtet (Dicke d' dieser Schutzschicht etwa 100 μm), die eine fest haftende, dichte Isolationsschicht liefert. Eine

entsprechende Schutzschicht 52 (Dicke d'' etwa 150 μm) befindet sich auch auf der Oberfläche der BIP 30'. Der verbleibende Raum zwischen den beiden Schutzschichten 51 und 52 ist im Bereich dieses Steges 50 (äußerer Fügebereich) erfindungsgemäß mit einem aufgeschmolzenen bzw. gesinterten Glaslot gefüllt, das entsprechend der Beschaffenheit der Glaslot-Körner eine Netzwerk-Struktur aus amorphem Oxid bildet.

Diese Schichtstruktur des Steges 50 verhindert einen von Elektronen im Leitfähigkeitsband des Beschichtungsmaterials getragenen Strom. Gleichzeitig verhindern während des Lötens die Schutzschichten, daß Ionen oder andere Stoffe, die die Leitfähigkeit der Glaslot-Schicht erhöhen könnten, aus den Platten 30, 30' in den Steg hinein diffundieren können. Daher besitzt die Glaslot-Schicht 53 auch bei der Betriebstemperatur eine niedrige elektrische Leitfähigkeit.

Wie Figur 3 zeigt, ist der Rand der aktiven Schichtstruktur 43 in eine über den äußeren Fügebereich A und dessen Füllmaterial (Glaslot 53) in den inneren Fügebereich B vorspringende Schicht 54 eingeschmolzen und auf der Oberfläche der BIP 30' gehalten. Dadurch ist auch sichergestellt, daß die von den Platten 30, 30' und den Stegen 50 gebildete aktive Kammer in eine obere, an die Gaskanäle 31 angeschlossene Kammer 49 und eine an die Kanäle 31' angeschlossene untere Kammer 49' geteilt ist, wobei diese Kammern gegeneinander gasdicht abgeschlossen sind und nur über den Elektrolyten in ionenleitender Verbindung miteinander stehen.

Bei der Endfertigung dieser Brennstoffzelle wird die in Figur 4 gezeigte Sandwich-Struktur geschichtet, die später nur noch den Temperaturen ausgesetzt wird, die zur Festigung des Füllmaterials (53, 54 in Figur 3) führen. Diese Sandwich-Struktur besteht aus der unteren BIP 30' mit den Schutzschichten 41' und 52, sowie zwei übereinander liegenden Folien 53, 54, die aus kommerzieller, sogenannter "Glaslotgrünfolie" ausgeschnitten sind. In diesen Glaslotgrünfolien ist das entspre-

chende Glaslot-Pulver mittels eines organischen Binders gebunden, der bei den Löttemperaturen (800 bis 1000 °C) entweicht. Die Dicke dieser Folien ist so gewählt, daß der Abstand d_0 zwischen den beschichteten Oberflächen der Platten
5 30, 30' größer ist als das für die fertige Brennstoffzelle vorgegebene Maß; dies ermöglicht, daß bei einem späteren Lötvorgang auch eine Volumenverkleinerung im Lötmaterial stattfinden kann, wobei sich auch die Höhe der Lotschicht zugunsten einer größeren Breite verringern kann.

10

Die beiden Glaslotgrünfolien 53 und 54 enthalten fensterförmige Ausschnitte, in die die einzelnen Schichten der aktiven Schichtstruktur, insbesondere also die Funktionsschichten 47, 48 sowie die Elektrolytschicht 44 mit den beiden Elektroden-
15 schichten 45 und 46, hineingelegt werden können. Anschließend wird die obere BIP 30 aufgelegt. Auf diese Weise werden so viele beschichtete BIP und Glasgrünlotfolien aufeinander gestapelt, wie nötig ist, damit die fertige Brennstoffzelle die gewünschte Anzahl übereinander liegender aktiven Kammern ent-
20 hält. Die so entstandene Sandwich-Struktur wird dann durch entsprechende Temperaturbehandlung verlötet.

Durch die Erfindung wird insgesamt die Menge des benötigten Glaslotes und somit des darin enthaltenen Binders, der in der
25 Regel auch giftige Bestandteile enthält, verringert. Die Breite des mit Lot auszufüllenden Spaltes verringert sich um die Breite der beiden Schutzschichten, wodurch sich sowohl die Dichtigkeit als auch die Festigkeit der Fugestelle verbessert, und die Gefahr, daß überschüssiges Lot in Bereiche
30 der Brennstoffzelle fließt, in denen es Funktionsstörungen hervorrufen kann, ist wesentlich geringer oder sogar vollkommen beseitigt. Da das Material (z.B. stabilisiertes ZrO_2) der Schutzschicht eine gute Haftfähigkeit mit einer Kristallstruktur hoher Dichte verbindet, in der praktisch keine Lös-
35 lichkeit und Diffusion von störenden Fremdatomen (insbesondere Chromoxid) stattfindet, kann auch das Glaslot Fremdstoffe aus dem Material der BIP nicht aufnehmen.

Versuche mit der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle haben gezeigt, daß die Dichtigkeit und Isolation des Fügebereichs mindestens so hoch ist wie bei herkömmlichen Brennstoffzellen, die einen keramischen Rahmen enthalten, der mit großen
5 Aufwand sorgfältig zwischen die Oberflächen der Platten in den Fügebereich eingelötet ist.

Der Aufwand für Herstellung und Verarbeitung der einzelnen Komponenten ist dabei auf ein vertretbares Maß reduziert, so
10 daß die technische Herstellung der Brennstoffzelle vereinfacht wird.

Patentansprüche

1. Brennstoffzelle, die mindestens eine aktive Kammer mit einem oxidischen Festkörperelektrolyten besitzt mit folgenden

5 Merkmalen:

a) die aktive Kammer ist von einem Paar übereinander angeordneter, elektrisch leitender Platten (30, 30') gebildet, durch eine ionenleitende aktive Schichtstruktur (44 bis 48) in übereinanderliegende, gegeneinander abgeschlossene Teilkammern (49, 49') aufgeteilt und von einem äußeren Fügebereich (A) umgeben,

b) die aktive Kammer ist seitlich von isolierenden Stegen (50) gasdicht abgeschlossen, wobei die isolierenden Stege (50) im äußeren Fügebereich (A) angeordnet sind und die Platten (30, 30') im Abstand (d) voneinander halten, und

c) die Oberfläche der Platten (30, 30') ist im Bereich der aktiven Kammer (49, 49') profiliert und bildet Kontaktstege (42), an denen jeweils eine Elektrodenfläche (45, 47; 46, 48) der ionenleitenden aktiven Schichtstruktur (44 bis 48) anliegt, und Gaskanäle (31, 31'), über die durch jede der beiden Teilkammern ein reaktionsfähiges Gas leitbar ist,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß zur Bildung der isolierenden Stege (50) mindestens die Oberfläche einer der beiden Platten (30, 30') im Fügebereich mit einer fest haftenden, undurchlässigen, gegenüber Elektronenleitung isolierenden Beschichtung (51, 52) versehen und der verbleibende Spalt zwischen diesen Oberflächen mit einem undurchlässigen Füllmaterial (53) gefüllt ist. (Figur 3)

2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Füllmaterial (53) aus einem amorphen Oxid, insbesondere einem Glas, besteht.

3. Brennstoffzelle nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß das Füll-
material (53) ein ursprünglich einen Binder enthaltendes Pul-
ver, insbesondere ein Oxidpulver, ist, das durch Sintern ver-
5 festigt und praktisch vollständig vom Binder befreit ist.
4. Brennstoffzelle nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet, daß das Füll-
material (53) eine gesinterte oder geschmolzene Folie, insbe-
10 sondere Glaslotgrünfolie, ist.
5. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe
der isolierenden Stege (50) etwa 500 bis 1000 μm , vorteilhaft
15 etwa 700 μm , beträgt.
6. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die Be-
schichtung (51, 52) aus einer kristallinen Keramik besteht,
20 deren Überführungszahl für Elektronen wesentlich kleiner ist
als für Ionen, insbesondere für Sauerstoffionen.
7. Brennstoffzelle nach Anspruch 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Be-
25 schichtung (51, 52) aus einer gegenüber dem reaktionsfähigen
Gas korrosionsbeständigen Keramik besteht.
8. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die im äu-
30 ßeren Fügebereich auf der Oberfläche einer Platte (30, 30')
aufgebrachte Beschichtung (51, 52) eine Dicke zwischen etwa
30 und 200 μm aufweist.

9. Brennstoffzelle, die einen oxidischen Festkörperelektrolyten besitzt, mit folgenden Merkmalen:

- 5 a) die aktive Kammer ist von einem Paar übereinander angeordneter, elektrisch leitender Platten (30, 30') gebildet, durch eine ionenleitende aktive Schichtstruktur (44 bis 48) in übereinanderliegende, gegeneinander abgeschlossene Teilkammern (49, 49') aufgeteilt und von einem äußeren Fügebereich (A) umgeben,
- 10 b) die aktive Kammer ist seitlich von isolierenden Stegen (50) gasdicht abgeschlossen, wobei die isolierenden Stege (50) im äußeren Fügebereich (A) angeordnet sind und die Platten (30, 30') im Abstand (d) voneinander halten, und
- 15 c) die Oberfläche der Platten (30, 30') ist im Bereich der aktiven Kammer (49, 49') profiliert und bildet Kontaktstege (42), an denen jeweils eine Elektrodenfläche (45, 47; 46, 48) der ionenleitenden aktiven Schichtstruktur (44 bis 48) anliegt, und Gaskanäle (31, 31'),
- 20 über die durch jede der beiden Teilkammern ein reaktionsfähiges Gas leitbar ist,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß zumindest in den Gaskanälen (31, 31') auf der Oberfläche der Platten

25 (30, 30') eine fest haftende Beschichtung (41) aus einer undurchlässigen und gegenkristallinen Keramik aufgebracht ist, deren Überführungszahl für Elektronen wesentlich kleiner ist als für Sauerstoffionen. (Figur 3)

30 10. Brennstoffzelle nach Anspruch 9,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Dicke der Beschichtung (41) etwa zwischen 30 und 50 µm beträgt.

11. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 6 bis 10,
35 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die aktive Schichtstruktur (44 bis 48) an ihrem seitlichen Rand in einem inneren Fügebereich (13) gehalten ist, in dem eine Oberfläche

einer Platte (30') fest haftend ebenfalls mit der kristallinen Keramik beschichtet ist und auf der Keramik undurchlässiges weiteres Füllmaterial (52) aufgebracht ist.

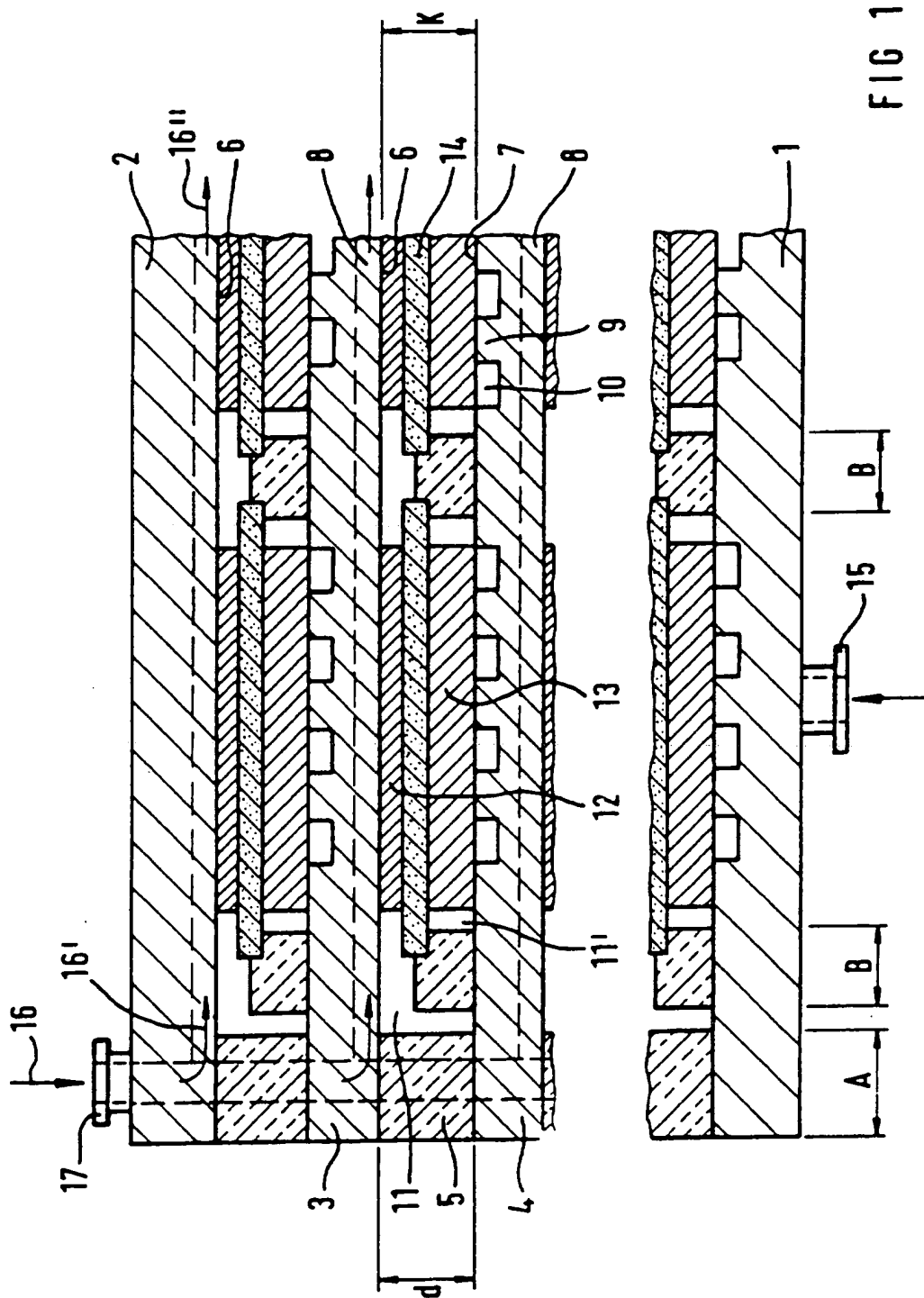
- 5 12. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 6 bis 11,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die kristalline Keramik im wesentlichen aus Zirkonoxid, Aluminiumoxid oder Spinell besteht.
- 10 13. Brennstoffzelle nach Anspruch 12,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die kristalline Keramik durch eine Stabilisierungskomponente stabilisiert ist.
- 15 14. Brennstoffzelle nach Anspruch 12 oder 13,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die kristalline Keramik an Luft in die Oberfläche der Platte (3) eingebrannt ist.
- 20 15. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Platten (30, 30') aus einem hochwarmfesten Stahl bestehen.
- 25 16. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Platten (30, 30') aus einer eine Oxiddispersion enthaltenden Chrombasislegierung bestehen.
- 30 17. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Platten aus einer leitfähigen Keramik bestehen.
- 35 18. Verfahren zum Aufbringen einer fest haftenden, undurchlässigen und korrosionsbeständigen Beschichtung (41, 41') auf die Oberfläche einer der Platten (30, 30') einer Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 17
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h mindestens eines

der folgenden Beschichtungsverfahren: atmosphärisches Plasmaspritzen, Flamm-spritzen (insbesondere Flamm-spritzen mit hohem Druck), Beschichtung mit einer koloidalen Lösung des Beschichtungsmaterials enthaltenden Gel und anschließendes Brennen an Luft, Auftragen des Beschichtungsmaterials mittels Siebdruck und anschließendes Brennen an Luft, Aufspritzen des Beschichtungsmaterials als feuchtes Pulver und anschließendes Brennen an Luft, und Auftragen des Beschichtungsmaterials mittels chemischer Abscheidung aus der Dampfphase.

10

19. Verfahren zur Herstellung einer Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 17 mit folgenden Verfahrensschritten:

- 15 a) Bereitstellung der für mehrere übereinander liegende aktive Kammern benötigten profilierten Platten (30, 30') und Beschichten der Oberflächen dieser Platten,,
 - b) Bereitstellung je einer aktiven Schichtstruktur (44 bis 48), für jede aktive Kammer,
 - c) Bereitstellung von Folien, die
 - 20 - aus einem amorphen Oxidpulver und einem Binder bestehen,
 - deren Dicke größer ist als der für die fertige Brennstoffzelle vorgesehene Abstand (d) zwischen den zumindest teilweise beschichteten Oberflächen der Platten,
 - 25 - deren Querschnittsfläche etwa dem Querschnitt der Brennstoffzelle entspricht, und
 - die Ausschnitte enthält, in die die aktiven Schichtstrukturen passen,
 - d) Herstellung einer Sandwich-Struktur, die jeweils zwischen zwei Platten mindestens eine Folie enthält, wobei für jede aktive Kammer jeweils eine der aktiven Schichtstrukturen in die Ausschnitte der Folie gelegt wird, und
 - 30 e) Sintern der Sandwich-Struktur, bis deren Höhe (d) die vorgesehene Höhe der Brennstoffzelle erreicht.
- 35



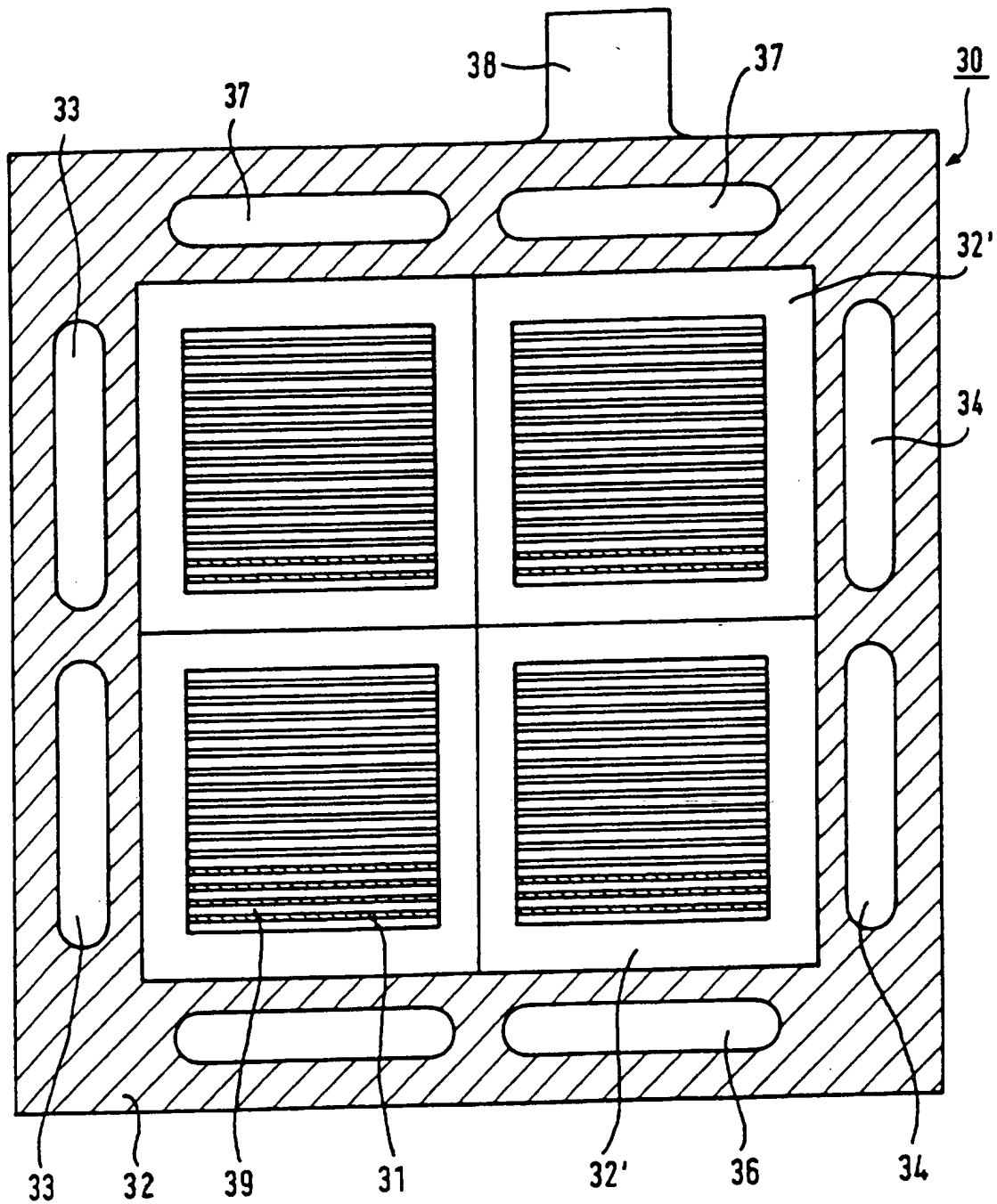


FIG 2

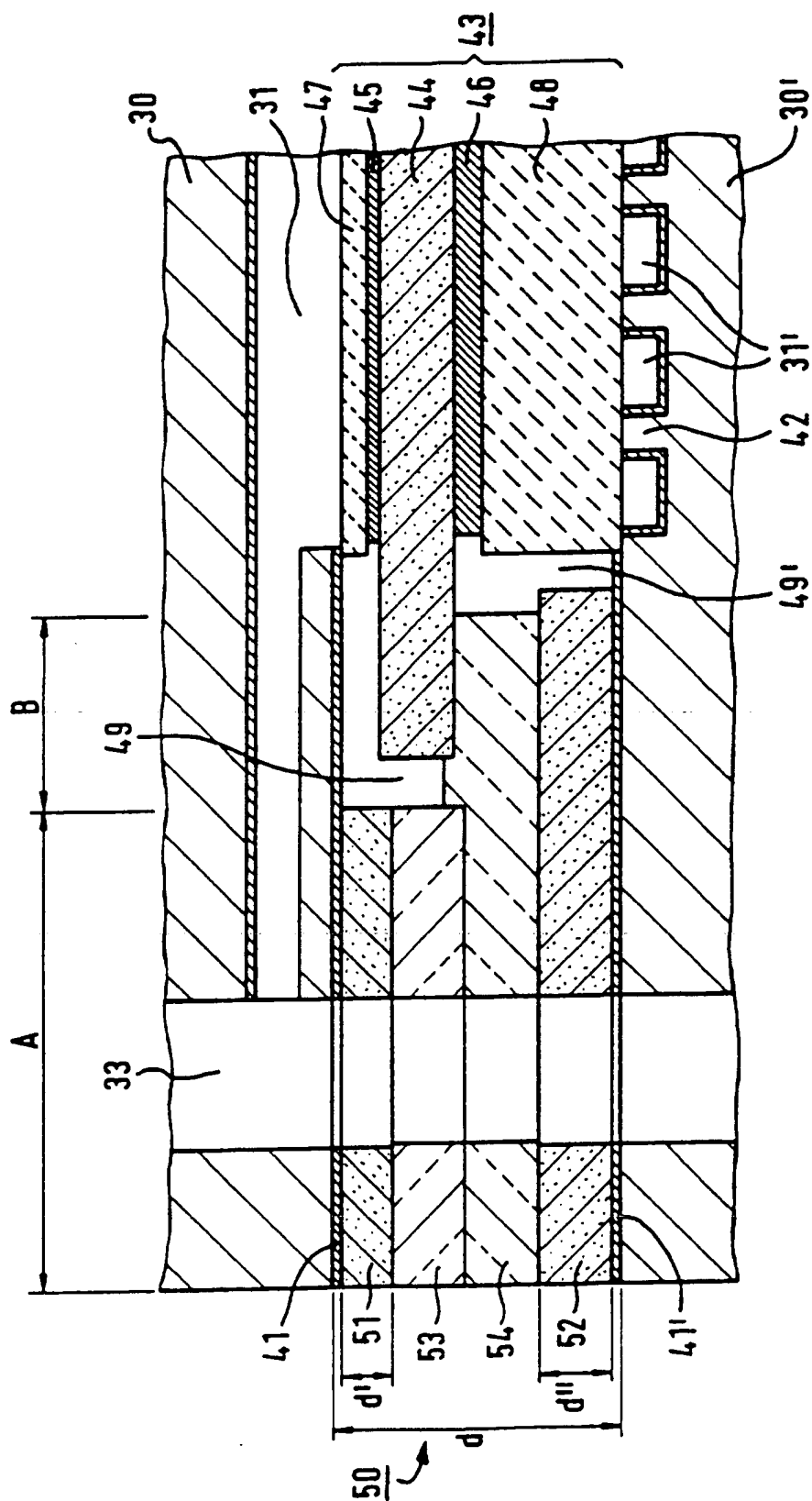


FIG 3

4 / 4

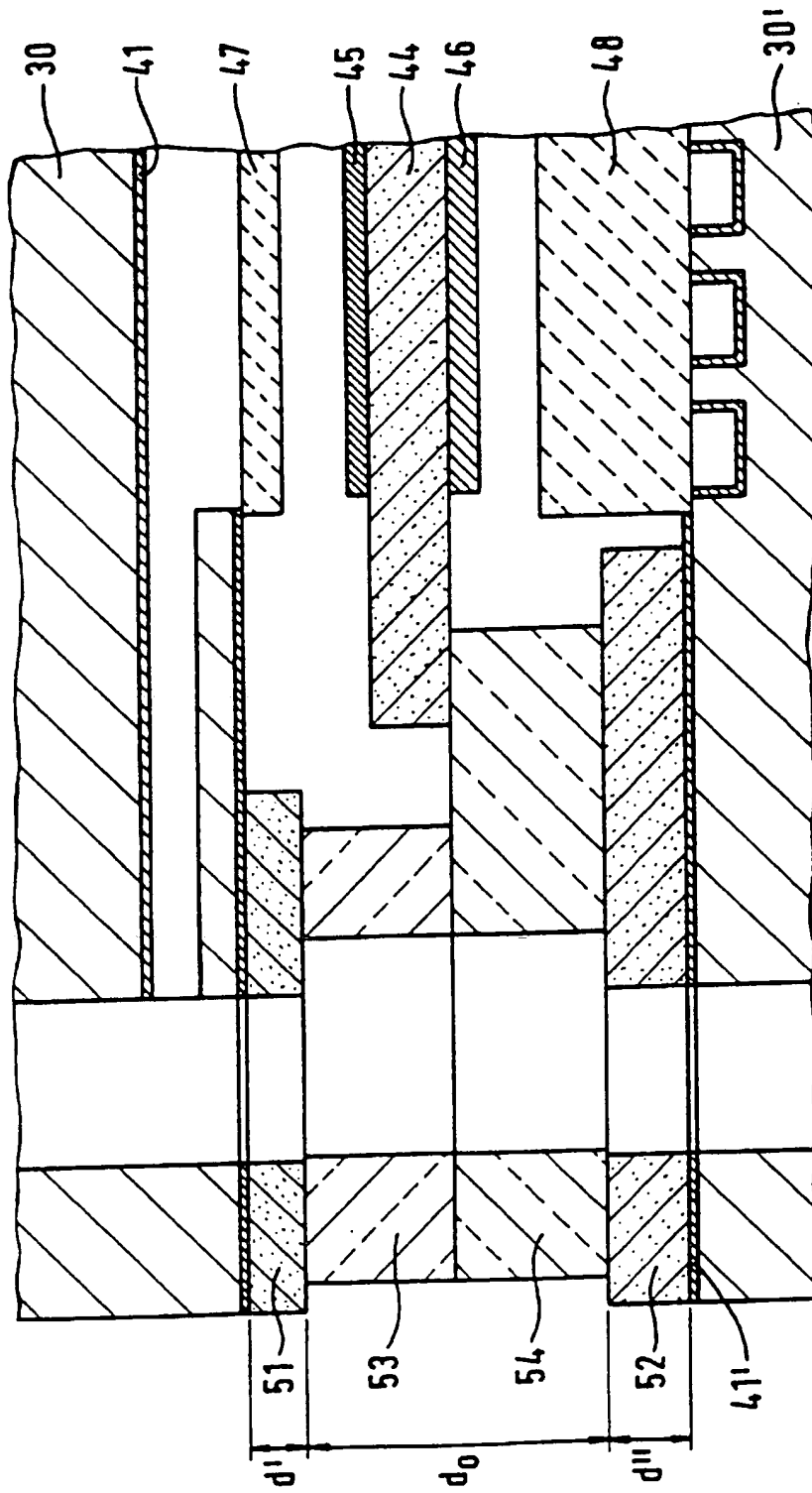


FIG 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. Application No
PCT/DE 95/01695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01M8/02 H01M8/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013 no. 493 (E-842), 8 November 1989 & JP,A,01 197972 (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL) 9 August 1989, see abstract --- | 1 |
| A | DE,A,40 11 079 (INTERATOM) 10 October 1991 see column 3, line 23 - line 31; figure 1 --- | 1 |
| A | EP,A,0 620 608 (MURATA MANUFACTURING CO) 19 October 1994 see claims 1-4; figure 2 --- | 1 |
| A | EP,A,0 426 265 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 8 May 1991 see page 6, line 38 - line 56; figures 3,5 --- -/-- | 1 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 March 1996

Date of mailing of the international search report

17.04.96

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 95/01695

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP,A,0 578 855 (SIEMENS AG ;PLANSEE METALLWERK (AT)) 19 January 1994 see claim 1; figures 2,5 --- | 16 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011 no. 119 (E-499) ,14 April 1987 & JP,A,61 267268 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 26 November 1986, see abstract --- | 9 |
| P,A | DE,C,44 10 711 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 7 September 1995 see column 3, line 51 - line 61; claim 1; figures 1,2 ----- | 9,12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 95/01695

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| DE-A-4011079 | 10-10-91 | JP-A- 4230956 US-A- 5178970 | 19-08-92 12-01-93 |
| EP-A-0620608 | 19-10-94 | JP-A- 6302328 | 28-10-94 |
| EP-A-0426265 | 08-05-91 | JP-A- 3098264 JP-A- 3155050 AU-B- 634812 AU-B- 6226890 DE-D- 69016352 DE-T- 69016352 US-A- 5145753 | 23-04-91 03-07-91 04-03-93 21-03-91 09-03-95 20-07-95 08-09-92 |
| EP-A-0578855 | 19-01-94 | JP-A- 6188004 US-A- 5407758 | 08-07-94 18-04-95 |
| DE-C-4410711 | 07-09-95 | AU-B- 2108495 WO-A- 9526576 | 17-10-95 05-10-95 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. noles Aktenzeichen

PCT/DE 95/01695

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELD. GEGENSTANDES
IPK 6 H01M8/02 H01M8/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013 no. 493 (E-842), 8. November 1989 & JP, A, 01 197972 (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOLOGY) 9. August 1989, siehe Zusammenfassung --- | 1 |
| A | DE, A, 40 11 079 (INTERATOM) 10. Oktober 1991 siehe Spalte 3, Zeile 23 - Zeile 31; Abbildung 1 --- | 1 |
| A | EP, A, 0 620 608 (MURATA MANUFACTURING CO) 19. Oktober 1994 siehe Ansprüche 1-4; Abbildung 2 --- | 1 |
| A | EP, A, 0 426 265 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 8. Mai 1991 siehe Seite 6, Zeile 38 - Zeile 56; Abbildungen 3, 5 --- | 1 |

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. März 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17. 04. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/01695

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A | EP,A,0 578 855 (SIEMENS AG ;PLANSEE METALLWERK (AT)) 19.Januar 1994 siehe Anspruch 1; Abbildungen 2,5 --- | 16 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011 no. 119 (E-499) ,14.April 1987 & JP,A,61 267268 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 26.November 1986, siehe Zusammenfassung --- | 9 |
| P,A | DE,C,44 10 711 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 7.September 1995 siehe Spalte 3, Zeile 51 - Zeile 61; Anspruch 1; Abbildungen 1,2 ----- | 9,12 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/01695

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|
| DE-A-4011079 | 10-10-91 | JP-A- 4230956 US-A- 5178970 | 19-08-92 12-01-93 |
| EP-A-0620608 | 19-10-94 | JP-A- 6302328 | 28-10-94 |
| EP-A-0426265 | 08-05-91 | JP-A- 3098264 JP-A- 3155050 AU-B- 634812 AU-B- 6226890 DE-D- 69016352 DE-T- 69016352 US-A- 5145753 | 23-04-91 03-07-91 04-03-93 21-03-91 09-03-95 20-07-95 08-09-92 |
| EP-A-0578855 | 19-01-94 | JP-A- 6188004 US-A- 5407758 | 08-07-94 18-04-95 |
| DE-C-4410711 | 07-09-95 | AU-B- 2108495 WO-A- 9526576 | 17-10-95 05-10-95 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.